

## НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 543.554.6

*Магомедов К.Э., Татаева С.Д., Горячая В.С.*

### ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ К ИОНАМ СВИНЦА (II)

*Magomedov K.E., Tataeva S.D., Goryachaya V.S.*

### SENSITIVE POTENTIOMETRIC SENSOR TO IONS OF LEAD (II)

*Путем оптимизации состава пластифицированной мембраны изготовлен потенциометрический сенсор, чувствительный к ионам свинца (II). Установлены электрохимические и аналитические характеристики электрода. Крутизна электродной функции составила  $26,7533 \pm 1,09038$  мВ/дек. Линейный диапазон работы -  $0,1-1 \cdot 10^{-5}$  М. Мешающее влияние при определении ионов свинца могут оказать ионы цинка, кадмия, ртути и в меньшей степени меди. Определению не мешают ионы некоторых щелочных и щелочноземельных металлов.*

**Ключевые слова:** свинец, электрод, ПВХ-мембрана, потенциал, селективность, ионометрия.

*Sensitive potentiometric sensor to ions of lead (II) is made by optimizing the composition of the plasticized membrane. Electrochemical and analytical performance of the electrode are established. The slope of the electrode function is  $26,7533 \pm 1,09038$  mV / dec. The linear range of operation is  $0,1- 1 \cdot 10^{-5}$  M. The ions of zinc, cadmium, mercury, and to a lesser extent copper can have the interfering effect of the determination of lead ions. Ions of some alkali and alkaline earth metals.do not interfere with the definition.*

**Key words:** lead, electrode, PVC-membrane potential, selectivity, ionometry.

#### **Введение**

В настоящее время химическая промышленность выпускает несколько десятков типов ионселективных электродов на ряд ионов металлов, органических кислот и оснований. Принципиально можно иметь электроды для определения любых катионов и анионов, будь то катионы металлов, анионы, катионные и анионные комплексы металлов, органические кислоты и основания. Следует заметить, что ионометрия позволяет определять активность частиц, а это для некоторых

исследований имеет принципиальное значение. Использование же ионселективных электродов для определения эквивалентной точки титрования еще более расширяет возможности ионометрии за счет создания косвенных аналитических методов.

По степени воздействия на живые организмы свинец отнесен к классу высокоопасных веществ наряду с мышьяком, кадмием, ртутью, селеном, цинком, фтором и бензапиреном[1].

Опасность свинца для человека определяется его значительной токсичностью и способностью накапливаться в организме. В России постепенно увеличивается численность контингентов, имеющих профессиональный контакт со свинцом. По данным Российского информационно-аналитического центра Госкомсанэпиднадзора России, случаи хронической свинцовой интоксикации зафиксированы в 14 отраслях промышленности России. Свинец вызывает обширные патологические изменения в нервной системе, крови, сосудах, активно влияет на синтез белка, энергетический обмен клетки и ее генетический аппарат. Свинец подавляет ферментативные процессы превращения порфиринов и кровообразование, ингибирует SH-содержащие ферменты, холинэстеразу, различные АТФазы.

**Цель работы:** проверка возможности использования в качестве ионофора диантипирилметана, оптимизация состава мембраны свинец-селективного электрода, определение некоторых электрохимических характеристик и сравнение с имеющимися ион-селективными электродами.

В данной работе в качестве электродо-активного вещества использовался диантипирилметан (рис.1). Липофильность данного вещества рассчитали с помощью пакета программ ACD/ChemSketch и составляет  $\text{LogP}=0,84\pm 0,38$ .

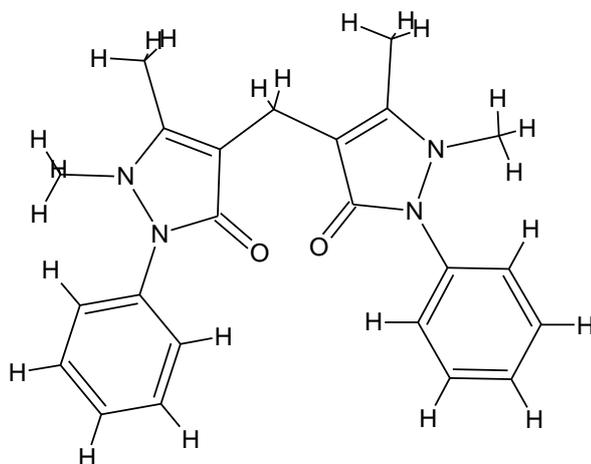


Рисунок 1 - Структурная формула диантипирилметана

### **Экспериментальная часть**

**Исходные вещества:** высокомолекулярный поливинилхлорид (ПВХ), о-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ), тетрафенилборат натрия (ACS, >99,5%, ТФБNa) от «Flukka» (Selectophoregrade, Швейцария), диантипирилиметан (свежеперекристаллизованный), тетрагидрофуран (ТГФ) и циклогексанон, (оба марки ХЧ–«Вектон», СПб, Россия),  $Pb(NO_3)_2$  и KCl («Вектон», СПб, Россия), все остальные соли марки ХЧ различных производителей.

**Аппаратура:** Высокоточная компьютеризованная 8-канальная потенциометрическая станция Экотест-120 с возможностью регистрации и записи сигнала на компьютер и дальнейшей обработкой в различных программах (НПП «Эконикс», Москва, Россия); двухключевой электрод сравнения Эср-10101 (3,5 М KCl) («Измерительная техника», Москва, Россия); поливинилхлоридные трубки внутренним диаметром 10 мм и внешним 12 мм с длиной 90 мм. В качестве внутреннего электрода сравнения использовалась серебряная проволока ( $\omega$  (Ag), 99,99%), покрытая слоем хлорида серебра. Точные объемы веществ задавали одноканальными дозаторами переменного объема БЛЭК («Термо Фишер Сайентифик», СПб, Россия).

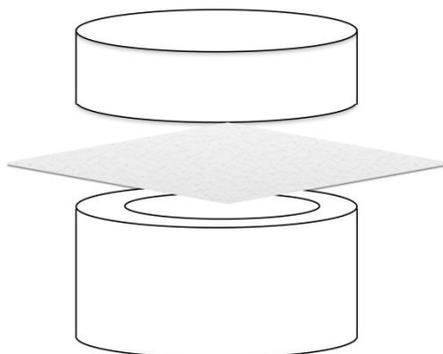
### **Технология приготовления мембраны**

Предварительно взвешенные навески на аналитических весах и взятые аликвоты микропипетками компонентов мембраны добавляли в стеклянный бюкс в строго определенном порядке:

- электродо-активное вещество
- пластификатор
- полимер матрицы мембраны
- растворитель
- ионная добавка

Процесс приготовления мембраны состоял в первоначальном растворении электродоактивного вещества в пластификаторе. Затем добавляется ПВХ, при этом пластификатор обволакивает частицы порошка ПВХ, препятствуя их слипанию при растворении. Затем к приготовленной массе приливают растворитель (ТГФ), плотно закупоривают крышкой и энергично встряхивают до полного растворения компонентов смеси. В последнюю очередь добавляется ионная добавка (ТФБNa) в виде его раствора в циклогексаноне, и смесь энергично встряхивается. Внесение ионной добавки в виде раствора в циклогексаноне обеспечивает точность задания концентрации при малой массе вносимого компонента. Порции полученного коктейля объемом 2 мл заливали в тефлоновые чашки диаметром 30 мм, накрывали фильтровальной бумагой, поверх которой клали тефлоновую крышку для замедления испарения ТГФ и оставляли на сутки и более (рисунок 2.). После испарения растворителей получались

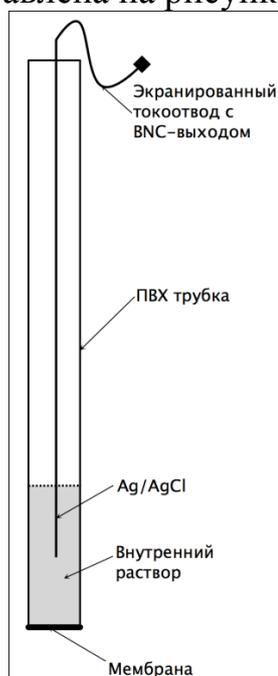
мастер-мембраны толщиной 500 мкм, которые впоследствии использовались для изготовления ИСЭ.



**Рисунок 2** - Вид тefлоновой чашки с фильтровальной бумагой и крышкой

### Изготовление электродов

На торцы ПВХ трубок предварительно наносилось несколько слоев клея (13% ПВХ в циклогексаноне). После этого к торцам подготовленных трубок приклеивали мембранные диски, вырезанные пробочным сверлом из «материнской» мембраны, а на стыки «мембрана-трубка» наносили несколько слоев клея и оставляли на сутки до полного испарения циклогексанона. В подготовленные корпуса заливали раствор  $0,005\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $0,01\text{M KCl}$  и полученные таким способом электроды погружали в раствор  $0,01\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2$  для кондиционирования на 3-5 дней. Конструкция электрода представлена на рисунке 3.



**Рисунок 3** - Конструкция ионселективного электрода

### Приготовление растворов

Серию растворов  $Pb(NO_3)_2$   $10^{-6}$ - $10^{-1}$  готовили на дистиллированной воде последовательным десятикратным разбавлением исходного раствора  $0,1M Pb(NO_3)_2$ .

Расчет коэффициентов активностей в водных растворах проводили по уравнениям второго приближения теории Дебая-Хюккеля для однозарядных ионов:

$$\lg \gamma_i = \frac{-0,515\sqrt{\mu}}{1+0,328A_i\sqrt{\mu}} \quad (1)$$

Для расчета коэффициентов активностей двухзарядных ионов использовали уравнение Дэвиса:

$$\lg \gamma_i = \frac{-0,515\sqrt{\mu}}{1+0,328A_i\sqrt{\mu}} + 0,2\mu, \quad (2)$$

где  $A_i$ -параметр Килланда для каждого иона,  $\mu_i$ -ионная сила рассчитываемая по формуле:

$$\mu_i = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2,$$

где  $C_i$ -концентрация  $i$ -го иона, а  $z_i$ -заряд.

Полученные значения использовали для определения активностей по известной формуле:

$$a_i = C_i \gamma_i$$

### Измерение электродных характеристик

Измерение э.д.с. проводили при помощи гальванической ячейки, представленной ниже

Ag/AgCl, KCl(3,5 M)	Калибровочный раствор	Мембрана электрода	0,005M $Pb(NO_3)_2$ и 0,01M KCl, (внутр. раствор)	AgCl/Ag
------------------------	--------------------------	-----------------------	--	---------

Измерение э.д.с. проводилось при комнатной температуре ( $22 \pm 2C^0$ ). Потенциал регистрировали непрерывно течение 800 с в каждом растворе, при обработке полученных данных за значение э.д.с. в соответствующем растворе принимали величину, усредненную по последним 100 с измерения.

### Определение коэффициентов селективности

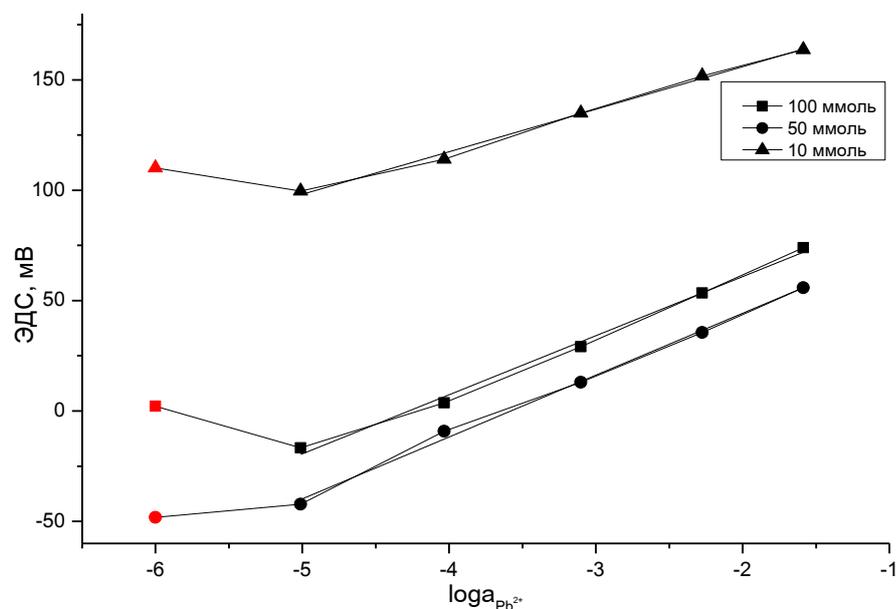
Коэффициенты селективности определяли методом отдельных растворов при концентрации ионов 0,1 M по формуле:

$$\frac{E_j - E_i}{S} = \lg K_{i/j}^{Пом.}, \quad (3)$$

где  $E_j$ -потенциал мешающего иона,  $E_i$ -потенциал основного иона (мВ),  $S$ -крутизна (мВ/дек.).

### Результаты и обсуждения

Отклик электродной функции от концентрации ионофора представлен на рисунке 4. Как видно из рисунка, в линейном диапазоне работы у электродов паритет, хотя лучшие результаты показала мембрана с содержанием ионофора 100 ммоль/кг (табл. 1)



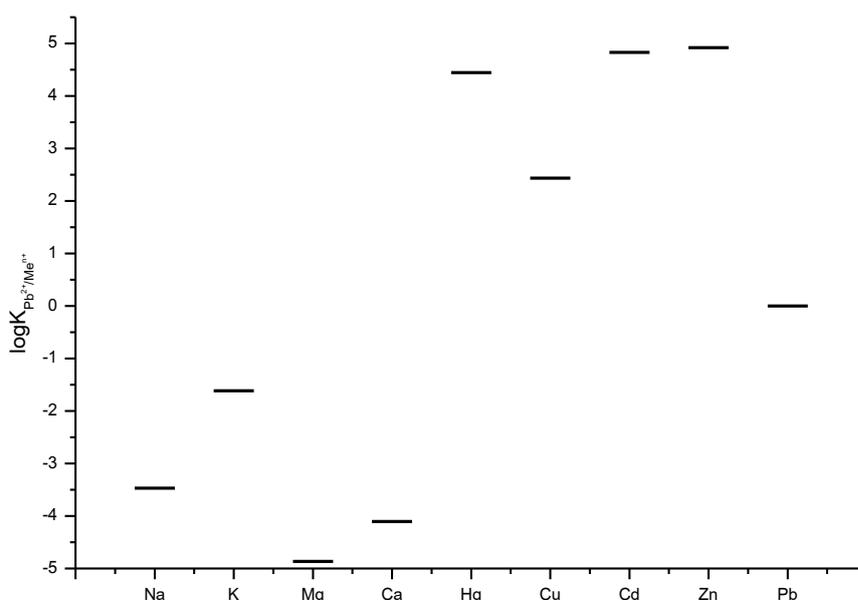
**Рисунок 4** - Отклик свинец-селективных электродов на ионы свинца (II) от содержания ионофора

Не смотря на то, что у мембраны №2 крутизна электродной функции была выше, чем у мембраны №1, а также меньшее отклонение в линейности, по результатам трех параллельных опытов для каждого состава наибольшей воспроизводимостью обладала мембрана №1

**Таблица 1** - Электрохимические характеристики мембран различных составов на основе диантипирилметана

№ мембраны	1	2	3
C(ионофор), ммоль/кг	100	50	10
C(ионная добавка), ммоль/кг	100	50	10
S, мВ/дек.	26,7533 ±1,09038	28,02372 ±0,91038	19,26476 ±0,72376
R <sup>2</sup>	0,99752	0,99842	0,99389
Линейный диапазон, М	0,1-1·10 <sup>-5</sup>	0,1-1·10 <sup>-5</sup>	0,1-1·10 <sup>-5</sup>
Предел обнаружения	1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>
Время отклика, с.	20	30	35

Мешающее влияние различных ионов представлено на рисунке 5. Большое влияние на отклик мембраны оказывают ионы цинка, кадмия, ртути и меди, что влечет к использованию различных маскирующих агентов при потенциометрическом анализе в присутствии данных ионов. Ионы некоторых щелочных и щелочноземельных металлов не оказывают влияния на отклик мембраны, из чего следует, что данный сенсор можно применять в жесткой воде, а также в морских водах.



**Рисунок 5** - Отклик свинец-селективного электрода на различные ионы и соответствующие коэффициенты селективности

Результаты предложенной работы оценены в сравнении с некоторыми свинец-селективными электродами и представлены в таблице 2:

**Таблица 2** - Сравнение некоторых свинец-селективных электродов с предлагаемой работой

Состав мембраны в масс%	Диапазон концентраций	Предел обнаружения, М	Крутизна	$K_{Pb^{2+}, Me^{n+}}$	Ссылка
ионофор (7): ПВХ (30): ДМС (61,4): К-Тп-СІФБ (1,6)	$1.3 \times 10^{-2}$ - $3.6 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-6}$	31.2	$Mg^{2+}$ , $1,4 \times 10^{-3}$ ; $Ca^{2+}$ , $4,5 \times 10^{-3}$ ; $Cu^{2+}$ , $5,4 \times 10^{-3}$ ; $Zn^{2+}$ , $7,8 \times 10^{-3}$ ; $Cd^{2+}$ , $4,0 \times 10^{-3}$	[2]
ионофор (3): ПВХ (32): ДОФ (62): NaТФБ (3)	$5.0 \times 10^{-7}$ - $1.0 \times 10^{-1}$	$2.5 \times 10^{-7}$	$29.5 \pm 0.5$	$Hg^{2+}$ , $7,1 \times 10^{-3}$ ; $Na^+$ , $8,1 \times 10^{-4}$ ; $K^+$ , $9,3 \times 10^{-4}$ ; $Cu^{2+}$ , $6,5 \times 10^{-3}$ ; $Zn^{2+}$ , $2,4 \times 10^{-3}$ ; $Cd^{2+}$ , $3,6 \times 10^{-1}$	[3]

ионофор (5): ПВХ (30): НФОЭ(60): К-Тп-СІФБ(5)	$1.0 \times 10^{-5}$ – $1.0 \times 10^{-1}$	-	29.5±0.5	Na <sup>+</sup> , 6,4×10 <sup>-2</sup> ; K <sup>+</sup> , 7,8×10 <sup>-2</sup> ; Cu <sup>2+</sup> , 5,2×10 <sup>-3</sup> ; Zn <sup>2+</sup> , 2,0×10 <sup>-3</sup> ; Cd <sup>2+</sup> , 2,7×10 <sup>-3</sup> ; Mg <sup>2+</sup> , 2,5×10 <sup>-3</sup>	[4]
ДАМ (2,46) : Na-ТФБ (2,18) : ПВХ(31,79): 2-НФОЭ (63,58)	$1.0 \times 10^{-5}$ – $1.0 \times 10^{-1}$	$1.0 \times 10^{-5}$	26,7±1,1	Na <sup>+</sup> , 3,39×10 <sup>-4</sup> ; K <sup>+</sup> , 0,024; Mg <sup>2+</sup> , 1,358×10 <sup>-5</sup> ; Ca <sup>2+</sup> , 7,845×10 <sup>-5</sup> ; Hg <sup>2+</sup> , 2,778×10 <sup>-4</sup> ; Cu <sup>2+</sup> , 273,653; Cd <sup>2+</sup> , 6,4×10 <sup>-4</sup> ; Zn <sup>2+</sup> , 8,28×10 <sup>-4</sup>	Предлага емая работа

Из таблицы 2 видно сильное различие в коэффициентах селективности по ионам кадмия, цинка, меди и ртути у предлагаемого электрода с сравниваемыми, где предлагаемый сенсор изрядно проигрывает, но в присутствии изрядного количества ионов некоторых щелочных и щелочноземельных металлов он превосходит их на несколько порядков.

#### Выводы:

Проверена возможность использования диантипирилметана в качестве ионофора свинец-селективного электрода путем оптимизации состава мембраны на основе одного пластификатора и одной ионной добавки. Определены некоторые электрохимические характеристики и дана оценка предложенного сенсора в сравнении с некоторыми свинец-селективными электродами.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы. (Соглашение № 14.132.21.1465 от 21.09.2012 г)*

#### Библиографический список:

- ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. [Текст]. – Введ. 1985–01–01. – М. :Стандартинформ, 2008. – IV, 4 с.
- S. Y. Kazemi, M. Shamsipur and H. Sharghi, “Lead- Selective Poly(vinyl chloride) Electrodes Based on Some Synthesized Benzo-Substituted MacrocyclicDiamides,” Journal of Hazardous Materials, Vol. 172, 2009, pp. 68-73
- S. Mathew, L.Rajith, L. A.Lonappan, T. Jos, K. G. Kumar. A lead (II) selective PVC membrane potentiometric sensor based on a tetraazamacrocyclic ligand// Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/s10847-013-0285-2>.

4. M.F. Mousavi, M.B. Barzegar, S. Sahari. A PVC-based capric acid membrane potentiometric sensor for lead(II) ions// Sensors and Actuators B 73 (2001) 199-204.

**УДК 624.139.24:625.7**

*Гасанов Т.Г., Батманов Э.З.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОИТЕЛЬСТВА НЕЖЕСТКОЙ ДОРОЖНОЙ ОДЕЖДЫ В ГОРНОЙ МЕСТНОСТИ РЕСПУБЛИКИ ДАГЕСТАН**

*Gasanov T.G., Batmanov E.Z.*

### **STUDY OF THE CONSTRUCTION OF NON-RIGID ROAD PAVEMENT IN MOUNTAIN AREAS OF THE DAGESTAN REPUBLIC**

*В настоящее время важной общегосударственной задачей является увеличение объема строительства автомобильных дорог при одновременном повышении качества, надежности и долговечности, снижении расхода дефицитных материалов. В связи с этим на первый план выдвигаются проблемы научно-обоснованных комплексных методов расчета строительных конструкций на прочность и долговечность, позволяющих на основе полного учета реального состояния материала осуществлять оптимальное проектирование дорожной одежды автодорог.*

**Ключевые слова:** *автомобильная дорога; дорожная одежда; прочность дороги; долговечность дороги; деформация дорожной одежды; напряженное состояние дороги.*

*Currently, an important national goal is to increase road construction with simultaneous improving of the quality, reliability and durability and reducing consumption of scarce materials. In this regard, at the forefront are the problems of scientifically grounded complex calculation methods of building structures for strength and durability, allowing on the basis of a full consideration of the actual condition of the material to make the optimal design of the road pavement.*

**Key words:** *automobile road, road pavement; road strength; road durability; deformation of road pavement; stress condition of the road.*

Анализ прочности нежестких дорожных одежд представляет собой весьма сложную задачу вследствие значительного количества переменных факторов, характер и закономерности, изменения которых сложны и еще